

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-222112

(43)Date of publication of application : 31.08.1993

(51)Int.Cl.

C08F 4/00

C08G 59/40

C08G 59/68

(21)Application number : 04-056532

(71)Applicant : NIPPON SODA CO LTD

(22)Date of filing : 10.02.1992

(72)Inventor : TAKAHASHI EIJI
MORIKAWA TAKAO

(54) CURABLE COMPOSITION CONTAINING PYRIDINIUM SALT COMPOUND

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a curable composition containing a cationically polymerizable compound which cures at a low temp. within a short time upon light irradiation and/or heating.

CONSTITUTION: The title composition comprises a cationically polymerizable compound, a pyridinium salt, and a compound (a) generating a free radical upon light irradiation and/or heating. This composition can be made to cure at a low temp. within a short time upon light irradiation and/or heating by suitably selecting the compound (a). It is suited for use as the material of a coating composition, adhesive, ink, etc., because it has excellent properties after curing.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-222112

(43)公開日 平成5年(1993)8月31日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 4/00	M F J	7167-4C		
C 0 8 G 59/40	N L E	8416-4 J		
59/68	N K Q	8416-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平4-56532

(22)出願日 平成4年(1992)2月10日

(71)出願人 000004307

日本曹達株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(72)発明者 高橋 栄治

千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社機能製品研究所内

(72)発明者 森川 隆男

千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社機能製品研究所内

(74)代理人 弁理士 横山 吉美 (外1名)

(54)【発明の名称】 ピリジニウム塩化合物を含有する硬化性組成物

(57)【要約】

【目的】 光照射及び／又は熱により、カチオン重合性化合物が低温かつ短時間で硬化する硬化性組成物を提供する。

【構成】 成分(A)：カチオン重合性化合物、成分(B)：ピリジニウム塩化合物及び成分(C)：活性ラジカルを発生する化合物を含有してなる硬化性組成物。

【効果】 本発明の硬化性組成物は、成分(C)：光又は熱により活性ラジカルを発生する化合物を適宜選択することにより、光照射及び／又は熱により、低温かつ短時間で硬化することができる。また、該組成物の硬化物は、優れた物性を有するため塗料、接着剤、インキ等の材料として好適に用いられる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】成分 (A) : カチオン重合性化合物、成分 (B) : ピリジニウム塩化合物及び成分 (C) : 活性ラジカルを発生する化合物を含有してなる硬化性組成物。

【請求項 2】成分 (C) の活性ラジカルを発生する化合物が、光照射及び／又は熱により活性ラジカルを発生する化合物である請求項 1 記載の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は硬化性組成物に関し、更に詳しくは、光照射及び／又は熱により、低温かつ短時間で硬化するカチオン重合性組成物に関する。該組成物の硬化物は、優れた物性を有するため塗料、接着剤、インキ等の材料として好適に用いられる。

【0002】

【従来の技術】光照射によりエポキシ化合物などのカチオン重合性化合物を硬化させる触媒及びその組成物の例は、特開昭 50-151997 号、特開昭 50-158680 号等に記載されている。加熱によりエポキシ化合物などのカチオン重合性化合物を硬化させる触媒及びその組成物が記載されているものとして、特開昭 56-152833 号、特開昭 58-37003 号、特開昭 63-223002 号、特開平 2-178319 号、特開平 3-17119 号などが知られている。また、光照射及び熱によりエポキシ化合物などのカチオン重合性化合物を硬化させる触媒及びその組成物については、特開平 2-196812 号などに記載されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】エポキシ化合物などのカチオン重合性化合物をカチオン硬化した化合物は、アクリル化合物などのラジカル重合性化合物をラジカル硬化した化合物に比べ、硬化収縮が小さいことや硬化の際に酸素の影響を受けないなどの種々の特徴を有している。このカチオン硬化には、一般にカチオン重合触媒が用いられ、これには光触媒と熱触媒がある。例えば、光照射によりカチオン重合性化合物を硬化させる触媒として、スルホニウム塩系及び鉄-アレン錯体などがある。これらの触媒は高い光活性を示すが、通常使用される温度範囲の加熱によってカチオン重合性組成物を硬化させることができないため、光硬化の後に、加熱処理を行っても厚膜を硬化することはできないという問題点がある。一方、特開昭 58-37003 号、特開昭 63-223002 号、特開平 2-178319 号、特開平 3-17119 号などで述べられている触媒は、熱触媒のためカチオン重合性化合物を光照射で硬化することができない上、重合を開始させる温度も高いものが多く実用上問題がある。また、特開平 2-196812 号などで述べられている触媒は、カチオン重合性化合物を加熱及び光照射により硬化させることができると言われているものの、光硬化の場合においては、その触媒活性は著しく低

い。

【0004】従って、光と熱の両方に高い活性を示す触媒及びそれを含有する硬化性組成物は、これまで知られていない。そこで、この光と熱の両方に高い硬化性を示す組成物が提供されれば、その応用の広さからいって産業上有益なことは言うまでもない。本発明は、これらの事情からみてなされたもので、光照射及び／又は熱により、低温かつ短時間で、カチオン重合性化合物を硬化させることができる高性能な硬化性組成物を提供することを目的としている。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するため、鋭意検討したところ、光硬化の場合はピリジニウム塩化合物と光照射により活性ラジカルを発生する化合物を併用することで、ピリジニウム塩化合物を光カチオン重合触媒として作用させることができ、カチオン重合性化合物を光硬化させることが可能となることを見出し、また、熱硬化の場合はピリジニウム塩化合物と加熱により活性ラジカルを発生する化合物を併用することで、ピリジニウム塩化合物の分解温度をより低温度で起こることを見出し、本発明のカチオン重合性化合物を光及び／又は熱により、低温かつ短時間で硬化させる硬化性組成物を得た。

【0006】本発明は、成分 (A) : カチオン重合性化合物、成分 (B) : ピリジニウム塩化合物及び成分 (C) : 活性ラジカルを発生する化合物を含有してなる硬化性組成物である。

【0007】以下、本発明を詳細に説明する。本発明で用いる成分 (A) のカチオン重合性化合物として、次のような化合物が挙げられる。

(a) エポキシ基を有する化合物として、1, 1, 3-テトラデカジエンジオキサイド、リモネンジオキサイド、4-ビニルシクロヘキセンジオキサイド、(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチル-3, 4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、ジ(3, 4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、フェニルグリシジルエーテル、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ハロゲン化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、o-, m-, p-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、多価アルコールのポリグリシジルエーテル等のエポキシ化合物がある。

【0008】(b) ビニル化合物として、スチレン、 α -メチルスチレン、p-クロロメチルスチレン等のスチレン類；n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル類；アリルビニルエーテル、1-オクタヒドロナフチルビニルエーテル等のアルケニルビニルエーテル類；エチニルビニルエーテル、1-メチル-2-プロペニルビニルエーテル等のアルキニルビニルエーテル類；フェニルビニ

ルエーテル、p-メトキシフェニルビニルエーテル等のアリールビニルエーテル類；ブタンジオールジビニルエーテル、トリエチレングリコールビニルエーテル、シクロヘキサジオールジビニルエーテル等のアルキルジビニルエーテル類；1, 4-ベンゼンジメタノールジビニルエーテル、N-m-クロロフェニルジエタノールアミンジビニルエーテル、m-フェニレンビス（エチレングリコール）ジビニルエーテル等のアラルキルジビニルエーテル類；ハイドロキノンジビニルエーテル、レゾルシノールジビニルエーテル等のアリールジビニルエーテル類；N-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロリドン等のカチオン重合性窒素含有化合物等がある。

【0009】(C) ビシクロオルソエステル化合物として、1-フェニル-4-エチル-2, 6, 7-トリオキサビシクロ〔2, 2, 2〕オクタン、1-エチル-4-ヒドロキシメチル-2, 6, 7-トリオキサビシクロ〔2, 2, 2〕オクタン等

(d) スピロオルソカーボネート化合物として、1, 5, 7, 11-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカン、3, 9-ジベンジル-1, 5, 7, 11-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカン等や1, 4, 6-トリオキサスピロ〔4, 4〕ノナン、2-メチル-1, 4, 6-トリオキサスピロ〔4, 4〕ノナン、1, 4, 6-トリオキサスピロ〔4, 5〕デカン等のスピロオルソエステル化合物等がある。これらは単独若しくは2種以上を併用して用いても差し支えない。

(a) ~ (d) の内で、殊に (a) のエポキシ基を有する化合物が好んで使用される。

【0010】本発明で用いる成分(B)のピリジニウム塩化合物とは、下記一般式〔1〕、〔2〕で示される化合物である。ピリジニウム塩化合物〔1〕として、

【0011】

〔化1〕〔式中、 R_1 は、水素原子、メチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基又はシアノ基を表し、 R_2 は、メチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基又は置換されていてもよいフェニル基を表し、 R_3 及び R_4 は、水素原子、F、Cl、Br、I等のハロゲン原子、メチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基、メトキシ、エトキシ等のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ビニル基、カルバモイル基又はアルカノイル基を表し、Xは SbF_6 、 AsF_6 、 PF_6 又は BF_4 を表す〕ピリジニウム塩化合物〔2〕として、

【0012】

〔化2〕〔式中、 R_5 、 R_6 は、水素原子、メチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基、F、Cl、Br、I等のハロゲン原子、メトキシ、エトキシ等のアルコキシ基を表し、 R_7 及び R_8 は、水素原子、F、Cl、Br、I等のハロゲン原子、メチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基、メトキシ、エトキシ等のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ビニル基、カルバ

モイル基又はアルカノイル基を表し、Xは SbF_6 、 AsF_6 、 PF_6 又は BF_4 を表す〕

【0013】本発明で用いられるピリジニウム塩化合物〔1〕は、例えば、次の方法により得ることができる。シンナミルブロマイド、クロチルブロマイド、1-ブロモ-3-メチル-2-ブテン等の3-置換-1-ハロゲン-2-ブテンとピリジン又はピリジン誘導体とを等モルずつ、必要に応じてメチルアルコール、アセトン、アセトニトリル等の不活性溶媒存在下にて室温から還流温度で数時間から30日間反応させ、次いで、得られた生成物をイオン交換を行うことによって得ることができる。イオン交換に用いられる塩としては、例えば、 SbF_6 、 AsF_6 、 PF_6 又は BF_4 のアルカリ金属又はアリカリ土類金属塩を例示することができる。

【0014】本発明でもちられるピリジニウム塩化合物〔2〕は、例えば、次の方法により得ることができる。 α -プロモメチルナフタレン又は β -プロモメチルナフタレンのようなハロゲン化メチルナフタレン誘導体とピリジン又はピリジン誘導体とを等モルずつ、必要に応じてメチルアルコール、アセトン、アセトニトリル等の不活性溶媒存在下にて室温から還流温度で数時間から30日間反応させ、次いで、得られる生成物をイオン交換させて得ることができる。イオン交換に用いられる塩としては、例えば、 SbF_6 、 AsF_6 、 PF_6 又は BF_4 のアルカリ金属又はアリカリ土類金属塩を例示することができる。

【0015】本発明の成分(C)である活性ラジカルを発生する化合物とは、加熱又は光照射により活性ラジカルを発生する化合物であり、その例として下記のようなものが挙げられる。

【0016】(a) 光照射により活性ラジカルを発生する化合物

光照射により活性ラジカルを発生する化合物としては、一般的に知られている光ラジカル開始剤が適用でき、例えばベンジル系、ベンゾインエーテル系、ベンジルケタール系、ベンゾフェノン系、チオキサントン系などがある。その他にも、アゾイソプロチロニトリルなどのアゾ化合物、アジド化合物、ジスルフィド化合物、パーオキシ化合物などが適用可能である。特に、ケトン系の光ラジカル開始剤が好ましく適用される。例えば、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、アントラキノン、2-エチルアントラキノン、1, 8-ジクロロアントラキノン、1, 2-ベンズアントラキノン、9-フルオレノン、ベンズアンス

ロン、9, 10-フェナントレンキノキシントンなどが使用される。

【0017】(b)加熱により活性ラジカルを発生する化合物

加熱により活性ラジカルを発生する化合物としては、一般的に知られているアゾイソプロチロニトリル等のアゾ化合物、アジド化合物、ジスルフィド化合物、パーオキシド化合物などが適用される。特に、パーオキシド化合物が好ましく適用され、例えば下記のようなものを使用される。メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシドのようなケトンパーオキシド；1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサノン、2, 2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタンのようなパーオキシケタール；t-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシドのようなヒドロパーオキシド；ジクミルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシドのようなジアルキルパーオキシド；イソブチルパーオキシド、アセチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシドのようなジアシルパーオキシド；ジイソプロピルパーオキシカーボネートなどのパーオキシカーボネート；t-ブチルパーオキシアセテート、クミルパーオキシネオデカネートのようなパーオキシエステル；アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノンなどが適用できる。特に、芳香族のジアシルパーオキシドやパーオキシエステルなどが好ましく使用される。

【0018】成分(A)のカチオン重合性化合物と成分(B)のピリジニウム塩化合物との配合割合は、カチオン重合性化合物100重量部に対し、ピリジニウム塩化合物0.01~20重量部、好ましくは0.1~10重量部の割合で配合する。このピリジニウム塩化合物量が0.01重量部未満であるとカチオン重合性化合物の硬化性が低下し、20重量部を超えると硬化物の特性が低下する。

【0019】一方、成分(A)のカチオン重合性化合物と成分(C)の活性ラジカルを発生する化合物との配合割合は、カチオン重合性化合物100部に対し、活性を発生する化合物0.01~20重量部、好ましくは0.1~10重量部の割合で配合する。活性ラジカルを発生剤量が、0.01未満であるとカチオン重合性化合物の光硬化性の低下や硬化温度の低減ができなくなり、20重量部を超え過剰になると硬化物の特性が低下する。

【0020】本発明の硬化性組成物は、光及び/又は熱により容易に硬化することができる。本発明の硬化性組成物を光硬化する場合は、波長500nm以下の光、特に紫外線が好適に使用されるため、光源として低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、クセノンランプ、カーボンアーク灯等が

用いられる。熱硬化する場合は、30~200℃、好ましくは、60~180℃の範囲で使用される。

【0021】また、本発明の硬化性組成物は、 α 線、 β 線、 γ 線、中性子線、加速電子線のような電離性放射線によっても容易に短時間で硬化することができる。電離性放射線による硬化の場合は通常0.5~60Mradの線量の範囲が使用でき、1~50Mradの範囲が好ましい。なお、光、電離性放射線及び熱を併用して硬化させることも可能である。

【0022】本発明の硬化性組成物において、ピリジニウム塩化合物の成分(B)は潜在性熱カチオン重合性開始剤であるため、カチオン重合性化合物成分(A)を熱により硬化でき、厚膜硬化が可能である。一方、ピリジニウム塩化合物と照射により活性ラジカルを発生する化合物を用いることで、ピリジニウム塩化合物を光触媒として機能させることができるため、カチオン重合性化合物を光硬化させることができる。また、ピリジニウム塩化合物と加熱により活性ラジカルを発生する化合物を用いることで、ピリジニウム塩化合物の分解温度が低温度で起こるようになり、カチオン重合性化合物をより低温度で熱硬化させることができる。

【0023】本発明に用いる成分以外に、例えば、成分(A)のカチオン重合性化合物として、前記(a)のエポキシ基を有する化合物を用いる場合は、エポキシ樹脂の硬化剤として通常用いられている、フェノール系硬化剤、酸無水物類硬化剤等の硬化剤が使用される。また、本発明の硬化性組成物に必要な応じ、反応性希釈剤、硬化促進剤、溶剤、顔料、染料、カップリング剤、無機充填剤、炭素繊維、ガラス繊維、界面活性剤等を添加して使用することも可能である。

【0024】

【実施例】以下、本発明を実施例、比較例により、更に具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に何等限定されるものではない。

実施例1~50

各種ピリジニウム塩化合物をプロピレンカーボネートに溶解させ、ERL-4221(UCC社製脂環型エポキシ)又はUVR-6410(UCC社製グリシジル型エポキシ)に、純分として2.5重量部になるように、また、各種活性ラジカルを発生する化合物を、各エポキシに対して2.5重量部添加し、硬化性組成物を調製した。(調製時の組成内容の詳細は、表1~表5に纏めて示した)

【0025】比較例1~50

活性ラジカルを発生する化合物を除いた配合組成で、各実施例と対応した硬化性組成物を同様に調製した。(調製時の組成内容の詳細は、前記表2~表5に纏めて示した)

【0026】<試験用テストピースの作製>実施例及び比較例の試験I及び試験IIで使用するテストピース

は、前記硬化性組成物を用い、ドクターブレードでプリキ板上に厚さ10 μ mになるように塗布して作製した。

【0027】＜試験方法＞

(i) 光硬化性試験 I

テストピースに超高压水銀灯で5 J/ cm² 照射した。こ

の時、塗膜が硬化したものは○印、硬化しなかったものには×印で表1(101~104)、表2に示した。

【0028】

【表101】

表1 光硬化性試験 I

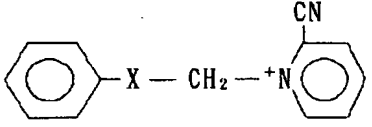
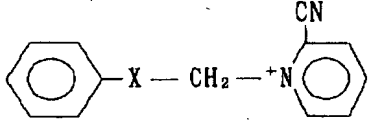
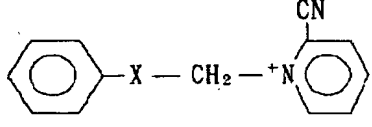
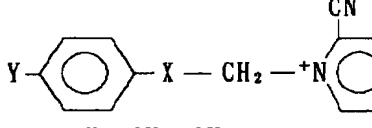
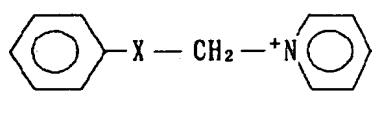
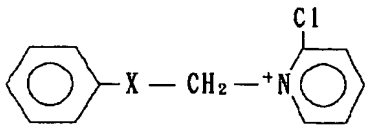
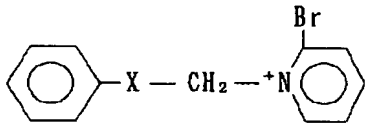
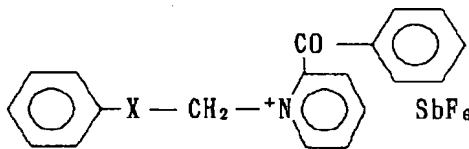
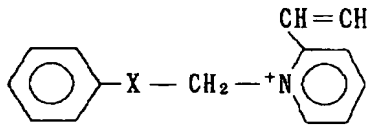
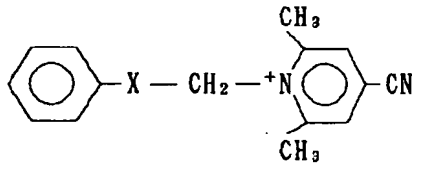
実施例	ピリジニウム塩化合物 (試料記号)	エポキシ樹脂	活性ラジカルを発生させる化合物	硬化性
実施例 1	 <p>X: CH=CH</p> <p>(B-1)</p>	ERL-4221	2,4-ジメチルチオキサントン	○
実施例 2	 <p>X: CH=CH</p> <p>(B-2)</p>	ERL-4221	ベンゾフェノン	○
実施例 3	 <p>X: CH=CH</p> <p>(B-3)</p>	ERL-4221	ベンゾフェノン	○
実施例 4	 <p>X: CH=CH</p> <p>Y: CH₃ O</p> <p>(B-4)</p>	ERL-4221	2-クロロチオキサントン	○
実施例 5	 <p>X: CH=CH</p> <p>(B-5)</p>	ERL-4221	キサントン	○

表1の続き 光硬化性試験I

実施例	ピリジニウム塩化合物 (試料記号)	エポキシ樹脂	活性ラジカルを発生させる化合物	硬化性
実施例 6	 X: CH=CH (B-6)	ERL-4221	2, 4-ジエチルチオキサントン	○
実施例 7	 X: CH=CH (B-7)	ERL-4221	イソプロピルチオキサントン	○
実施例 8	 X: CH=CH (B-8)	ERL-4221	2, 4-ジメチルチオキサントン	○
実施例 9	 X: CH=CH (B-9)	ERL-4221	2, 4-ジメチルチオキサントン	○
実施例 10	 X: CH=CH (B-10)	ERL-4221	2, 4-ジメチルチオキサントン	○

【0030】

【表103】

表1の続き 光硬化性試験I

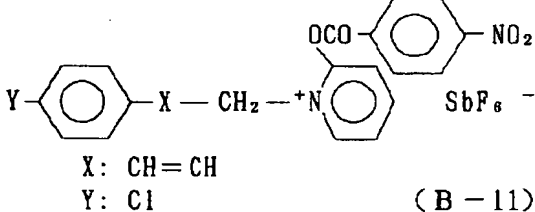
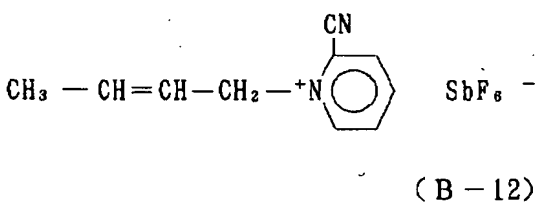
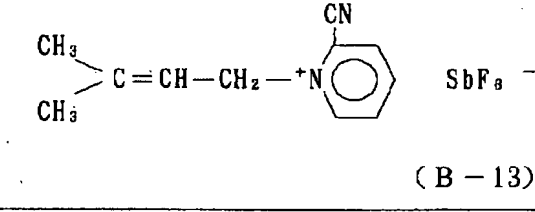
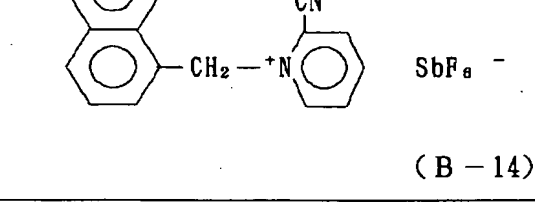
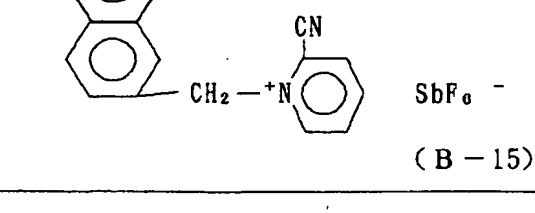
実施例	ピリジニウム塩化合物 (試料記号)	エポキシ樹脂	活性ラジカルを発生させる化合物	硬化性
実施例 11	 <p>X: CH=CH Y: Cl (B-11)</p>	ERL-4221	2,4-ジメチルチオキサントン	○
実施例 12	 <p>(B-12)</p>	ERL-4221	ベンゾイル安息香酸メチル	○
実施例 13	 <p>(B-13)</p>	ERL-4221	キサントン	○
実施例 14	 <p>(B-14)</p>	ERL-4221	2,4-ジメチルチオキサントン	○
実施例 15	 <p>(B-15)</p>	ERL-4221	ベンゾフェノン	○

表1の続き 光硬化性試験I

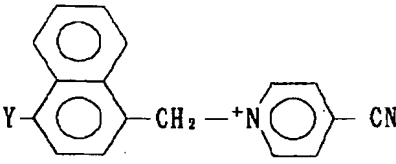
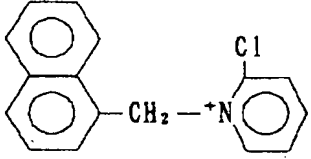
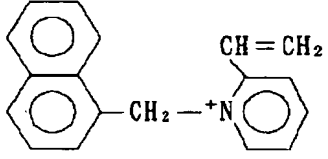
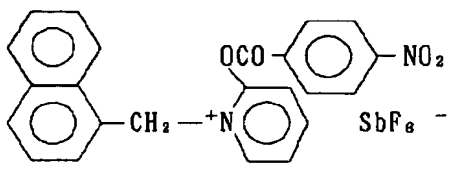
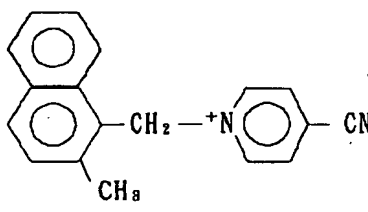
実施例	ピリジニウム塩化合物 (試料記号)	エポキシ樹脂	活性ラジカルを発生させる化合物	硬化性
実施例 16	 <p>Y: Cl (B-16)</p>	ERL-4221	2, 4-ジエチルチオキサントン	○
実施例 17	 <p>(B-17)</p>	ERL-4221	イソプロピルチオキサントン	○
実施例 18	 <p>(B-18)</p>	ERL-4221	2, 4-ジメチルチオキサントン	○
実施例 19	 <p>(B-19)</p>	ERL-4221	2, 4-ジメチルチオキサントン	○
実施例 20	 <p>(B-20)</p>	ERL-4221	ベンゾフェノン	○

表2 光硬化性試験 I

比較例	ピリジニウム塩化合物 0 試料記号)	エポキシ 樹脂	活性ラジカルを発生させる化合物	硬化性
比較例 1	実施例 1 の (B-1)	ERL-4221	無し	×
比較例 2	実施例 2 の (B-2)	ERL-4221	無し	×
比較例 3	実施例 3 の (B-3)	ERL-4221	無し	×
比較例 4	実施例 4 の (B-4)	ERL-4221	無し	×
比較例 5	実施例 5 の (B-5)	ERL-4221	無し	×
比較例 6	実施例 6 の (B-6)	ERL-4221	無し	×
比較例 7	実施例 7 の (B-7)	ERL-4221	無し	×
比較例 8	実施例 8 の (B-8)	ERL-4221	無し	×
比較例 9	実施例 9 の (B-9)	ERL-4221	無し	×
比較例 10	実施例 10 の (B-10)	ERL-4221	無し	×
比較例 11	実施例 11 の (B-11)	ERL-4221	無し	×
比較例 12	実施例 12 の (B-12)	ERL-4221	無し	×
比較例 13	実施例 13 の (B-13)	ERL-4221	無し	×
比較例 14	実施例 14 の (B-14)	ERL-4221	無し	×
比較例 15	実施例 15 の (B-15)	ERL-4221	無し	×
比較例 16	実施例 16 の (B-16)	ERL-4221	無し	×
比較例 17	実施例 17 の (B-17)	ERL-4221	無し	×
比較例 18	実施例 18 の (B-18)	ERL-4221	無し	×
比較例 19	実施例 19 の (B-19)	ERL-4221	無し	×
比較例 20	実施例 20 の (B-20)	ERL-4221	無し	×

【0033】 (ii) 光硬化性試験 I

硬化組成物について、UV-DSC測定を行い、UV照射から発熱ピークのトップまでの時間を求め、表3に纏めて示した。なお、UV-DSCの測定条件は下記の通りである。

DSCの測定機器 : DSC220C (セイコー電子工業社製)

UV 照射器 : 超高圧水銀灯
 雰囲気 : 窒素ガス気流中 30ml/分
 測定温度 : 50℃
 サンプル量 : 0.1~0.3 mg
 膜厚 : 2~10μm
 照射時間 : 15分
 照度 : 10mW/cm² (365nm)

【0034】

【表3】

表3 光硬化性試験Ⅱ

実施例 比較例	ピリジニウム塩化合物 試料記号	エポキシ 樹脂	活性ラジカル を発生させる 化合物	トップピーク までの時間 (sec.)
実施例21	実施例1の B-1	ERL-4221	ベンゾイルパーオ キシド	35.3
実施例22	実施例2の B-2	ERL-4221	9-フルオレノン	44.6
実施例23	実施例5の B-5	ERL-4221	2-エチルアント ラキノン	16.1
実施例24	実施例6の B-6	ERL-4221	ベンゾフェノン	38.1
実施例25	実施例8の B-8	ERL-4221	2,4-ジメチル チオキサントン	26.4
実施例26	実施例12の B-12	ERL-4221	ベンズアンスロン	31.2
実施例27	実施例14の B-14	ERL-4221	ベンジルジメチル ケタール	9.7
実施例28	実施例17の B-17	ERL-4221	キサントン	11.4
実施例29	実施例1の B-1	UVR-6410	2,4-ジメチル チオキサントン	32.6
実施例30	実施例12の B-12	UVR-6410	2,4-ジメチル チオキサントン	25.9
実施例31	実施例14の B-14	UVR-6410	2,4-ジメチル チオキサントン	20.5
比較例21	実施例1の B-1	ERL-4221	無し	ピークを示さ ず(未硬化)
比較例22	実施例2の B-2	ERL-4221	無し	〃
比較例23	実施例5の B-5	ERL-4221	無し	〃
比較例24	実施例6の B-6	ERL-4221	無し	〃
比較例25	実施例8の B-8	ERL-4221	無し	〃
比較例26	実施例12の B-12	ERL-4221	無し	〃
比較例27	実施例14の B-14	ERL-4221	無し	〃
比較例28	実施例17の B-17	ERL-4221	無し	〃
比較例29	実施例1の B-1	UVR-6410	無し	〃
比較例30	実施例12の B-12	UVR-6410	無し	〃
比較例31	実施例14の B-14	UVR-6410	無し	〃

【0035】(iii) 電子線硬化性試験

テストピースに加速電圧175KVで20Mrad電子
線を照射した。この時、塗膜が硬化したものは○印、配

合物が増粘したものは△印で表4に示した。

【0036】

【表4】

表4 電子線硬化性試験

実施例 比較例	ピリジニウム塩化合物 試料記号	エポキシ 樹脂	活性ラジカル を発生させる 化合物	硬化性
実施例32	実施例1の B-1	ERL-4221	ベンゾイルパーオキ サイド	○
実施例33	実施例2の B-2	ERL-4221	9-フルオレノン	○
実施例34	実施例5の B-5	ERL-4221	2-エチルアントラ キノ	○
実施例35	実施例6の B-6	ERL-4221	ベンゾフェノン	○
実施例36	実施例8の B-8	ERL-4221	2,4-ジメチルチ オキサント	○
実施例37	実施例12の B-12	ERL-4221	ベンズアンスロン	○
実施例38	実施例14の B-14	ERL-4221	ベンジルジメチルケ タール	○
実施例39	実施例17の B-17	ERL-4221	キサント	○
比較例32	実施例1の B-1	ERL-4221	無し	△
比較例33	実施例2の B-2	ERL-4221	無し	△
比較例34	実施例5の B-5	ERL-4221	無し	△
比較例35	実施例6の B-6	ERL-4221	無し	△
比較例36	実施例8の B-8	ERL-4221	無し	△
比較例37	実施例12の B-12	ERL-4221	無し	△
比較例38	実施例14の B-14	ERL-4221	無し	△
比較例39	実施例17の B-17	ERL-4221	無し	△

【0037】(iv) 熱硬化性試験

配合物について、DSC測定を行い、発熱開始温度とDSC曲線のトップピーク温度を求め、表5に纏めて示した。なお、DSCの測定条件は下記の通りである。

DSCの測定機器 : DSC220C (セイコー電子工業社)

雰囲気 : 窒素ガス気流中 30ml/分

昇温速度 : 10℃/分

サンプル量 : 0.3 ~ 0.8 mg

【0038】

【表5】

表5 熱硬化性試験

実施例 比較例	ピリジニウム 塩化合物試料記号	エポキシ 樹脂	活性ラジカル を発生させる 化合物	発熱開始 温度 (℃)	トップピーク 温度 (℃)
実施例40	実施例1のB-1	ERL-4221	ベンゾイルパーオキサイド	59	107
実施例41	実施例3のB-3	ERL-4221	ベンゾイルパーオキサイド	66	93
実施例42	実施例5のB-5	ERL-4221	ベンゾイルパーオキサイド	42	68
実施例43	実施例8のB-8	ERL-4221	ベンゾイルパーオキサイド	76	137
実施例44	実施例9のB-9	ERL-4221	ベンゾイルパーオキサイド	79	138
実施例45	実施例12のB-12	ERL-4221	ベンゾイルパーオキサイド	70	122
実施例46	実施例17のB-17	ERL-4221	ベンゾイルパーオキサイド	78	128
実施例47	実施例18のB-18	ERL-4221	ベンゾイルパーオキサイド	95	169
実施例48	実施例5のB-5	UVR-6410	ベンゾイルパーオキサイド	71	135
実施例49	実施例12のB-12	UVR-6410	ベンゾイルパーオキサイド	86	146
実施例50	実施例17のB-17	UVR-6410	ベンゾイルパーオキサイド	85	130
比較例40	実施例1のB-1	ERL-4221	無し	76	108
比較例41	実施例3のB-3	ERL-4221	無し	83	114
比較例42	実施例5のB-5	ERL-4221	無し	98	139
比較例43	実施例8のB-8	ERL-4221	無し	125	162
比較例44	実施例9のB-9	ERL-4221	無し	138	155
比較例45	実施例12のB-12	ERL-4221	無し	91	130
比較例46	実施例17のB-17	ERL-4221	無し	101	136
比較例47	実施例18のB-18	ERL-4221	無し	149	191
比較例48	実施例5のB-5	UVR-6410	無し	115	177
比較例49	実施例12のB-12	UVR-6410	無し	110	152
比較例50	実施例17のB-17	UVR-6410	無し	102	135

【0039】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の硬化性組成物は、光照射及び／又は熱により、低温かつ短時間で硬化させることができる。すなわち、本発明は以下のような効果を有する。

(1) 硬化時に、カチオン重合性化合物(A)、ピリジニウム塩化合物(B)の他に、(C)成分として、光で活性ラジカルを発生する化合物又は熱で活性ラジカルを発生する化合物を、適宜選択して添加することにより、硬化条件を自由に選択することができる。

(2) 光で効果させる場合においては、光で活性ラジカルを発生する化合物を添加しない場合は全く光硬化が進行しないのに比べ、高い光硬化性を示す。

(3) 熱で硬化させる場合においては、熱で活性ラジカルを発生する化合物を添加しない場合に比べ、はるかに低い温度で硬化させることができる。また、熱で活性ラジカルを発生する化合物を適宜選択することにより、熱硬化温度のコントロールも可能である。

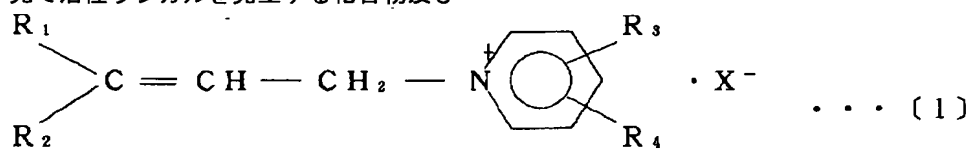
(4) さらに、光で活性ラジカルを発生する化合物及び

熱で活性ラジカルを発生する化合物とを反応系内に共存させて光硬化させた後、アフターキュアとして低温で熱硬化させることも可能である。

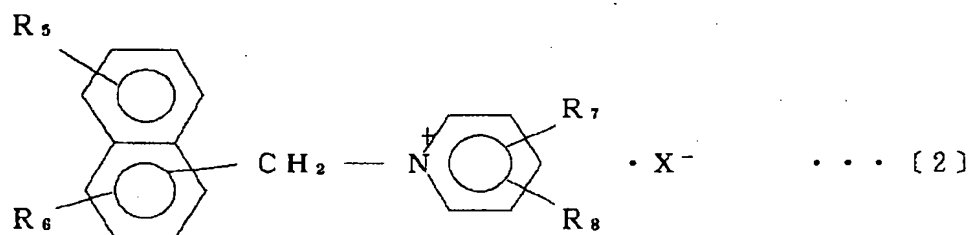
(5) 該硬化性組成物の硬化物は、優れた物性を有するため塗料、接着剤、インキ等の材料として好適に用いられる。

(以下、余白)

【化1】



【化1】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.